Über Versuche zum Metaringschluß.

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der Kaiser-Wilhelms-Universität Straßburg

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Walther Schunck

aus Ludwigshafen a. Rh.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Straßburg i. E.
Druck von M. DuMont Schauberg
1917.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. J. Thiele, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548028_0059

Theoretischer Teil.

Die Zahl der bekanntgewordenen Verbindungen, in denen zwei m- oder p-ständige Kohlenstoffatome eines Benzolkernes durch einen zweiten Ring verbunden sind, ist im Gegensatz zu den o-kondensierten, mehrkernigen Verbindungen sehr gering und ihre Struktur, besonders die Molekülgröße häufig unsicher. In der vorliegenden Arbeit sollte festgestellt werden, ob es möglich sei, bei Benzolderivaten zwei in m-Stellung zu einander befindliche Seitenketten durch Ringschluß zu vereinigen, und zwar wurden hierzu einige, über den Isophtalaldehyd leicht zugängliche Körper benutzt. Die Darstellung des ersteren war durch Thiele und Leopold[1]) zu einer bequemen Arbeitsweise ausgebildet worden. Ich hatte die Hoffnung, durch Verlängerung der Seitenketten, den Ringschluß vielleicht erleichtern zu können.

Zunächst soll ein kurzer Überblick über die wichtigsten, bisher veröffentlichten Versuche zu einer m- und p-Kondensation gegeben werden.

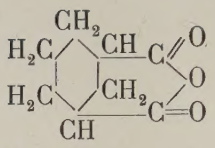
Es ist bekannt, daß in hydrierten Benzolringen eine Verknüpfung der 1,3-Stellungen durch einen zweiten Ring verhältnismäßig leicht gelingt, daß dagegen bei Ringen von aromatischem Charakter diese Möglichkeit sehr erschwert ist. Ein gutes Beispiel hierfür sind die Isophtalsäure und die Hexahydroisophtalsäure.

Letztere hat zuerst Perkin[2]) synthetisch erhalten und ihr Anhydrid dargestellt.

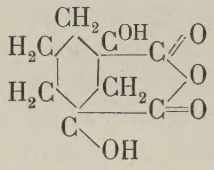
---

[1]) Ann. **347**, 109.

[2]) Journ. Chem. Soc. **1891**, 798.



Villiger[1]) gewann sie durch Reduktion aus der Isophtalsäure. Mit welcher Leichtigkeit sich dieser Ringschluß vollzieht, geht daraus hervor, daß das aus Dihydroresorcin und Blausäure entstehende Dioxynitril beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure das Imid, beim Kochen zunächst das Anhydrid der Hexahydro-dioxyisophtalsäure gibt.[2])



Dagegen ist von der Isophtalsäure nur ein hochmolekulares Anhydrid bekannt.[3])

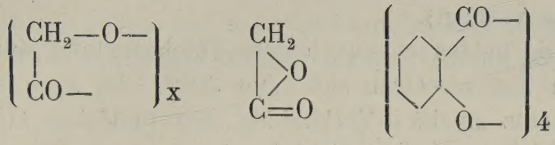
In der chemischen Literatur findet sich eine Reihe von Körpern angeführt, die nach Bildungsweise und Analyse einen 6- oder mehrgliedrigen Ring mit einem Benzolkern in m- oder p-Stellung kondensiert enthalten.

Bei der Mehrzahl verhindert ihre Unlöslichkeit eine Molekulargewichtsbestimmung, und es kann aus ihren Eigenschaften geschlossen werden, daß es sich meist um hochmolekulare Körper handelt, die zu den einfachmolekularen in ähnlicher Beziehung stehen dürften, wie z. B. das polymere Glykolid (I) zu dem nicht existenzfähigen Lakton der Glykolsäure (II), das Salicylid (III) zum Disalicylid (IV) und dem unbekannten Salicylsäure-Lakton (V), oder das Diäthylendioxyd (VI) zum Äthylenoxyd (VII).

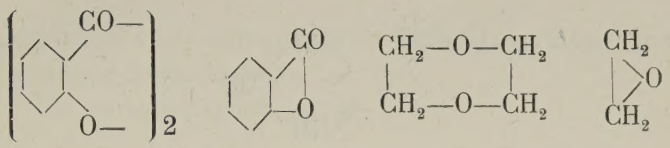
---

[1]) Ann. **276**, 255.
[2]) Ann. **278**, 20.
[3]) Journ. Am. Chem. Soc. **31**, 1319.

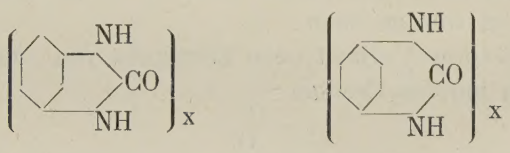
I. II. III.



IV. V. VI. VII.



Unter den zweikernigen Verbindungen, die außer den, beiden Kernen gemeinsamen Kohlenstoffatomen noch drei Glieder im Seitenringe, wie der zweite Ring im Gegensatz zum Benzolkern kurz genannt werden soll, enthalten, sind besonders viel untersucht die Phenylenharnstoffe der m- und p-Reihe.



Diese sind durch eine Reihe von Darstellungsweisen zugänglich.[1])

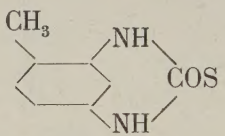
Die m-Verbindung ist amorph, die p-Verbindung krystallinisch. Die Unlöslichkeit, der Mangel eines scharfen Schmp. (bei 300° tritt Zersetzung ein) und die leichte Spaltbarkeit unterscheiden sie von dem monomolekularen o-Phenylenharnstoff (Schmp. 305°) und machen wahrscheinlich, daß es sich um hochmolekulare Körper handelt.

[1]) Michler und Zimmermann, B. **14**, 2177. Lellmann und Würthner, Ann. **228**, 222. Davidis, Journ. pr. Chem., **54**, 58. Mannelli, R. A. L., **9**, II, 270. Lossen, Ann. **281**, 228.

(R. Meyer[1]) zieht die Möglichkeit in Betracht, daß hier Phenylencarbamide, in der o-Verbindung aber ein Oxamidin vorliegt).

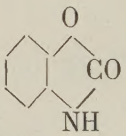
Die beiden entsprechenden Thioharnstoffe sind krystallin und zersetzen sich über 300°. Da auch sie im Gegensatz zu der o-Verhindung, ganz unlöslich sind, ist ihr Molekulargewicht nicht bestimmt worden.[2])

Der von Lussy[3]) erhaltene 2,4-Toluylenthioharnstoff



ist ein gelbes, krystallinisches, in Äther, Eiessig und Alkohol leicht lösliches Pulver. Der Schmp. 149° ist auffallend niedrig, da die aus 2,3- und 3,4-Toluylendiamin erhaltenen Isomeren über 326°, bezw. bei 284° schmelzen.[4]) Leider ist das Molekulargewicht nicht bestimmt und auch das Verhalten der Substanz so wenig untersucht, daß die Konstitution nicht als sicher feststehend betrachtet werden kann.

Störmer[5]) erhielt beim Erwärmen von o-Oxybenzazid ein inneres Urethan



vom Schmp. 138° und «ähnliche Körper in der m- und p-Oxyreihe, aber offenbar von viel höherem Molekular-

---

[1]) Ann. **340**, 110.

[2]) Gucci, Gaz. chim. ital. **17**, 524, **23**, 293. Lellmann, Ann. **221**, 29.

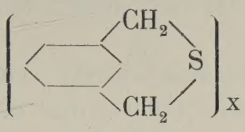
[3]) Lussy, B. **8**, 293.

[4]) Lellmann, Ann. **228**, 246. Billeter u. Steiner, B. **20**, 231.

[5]) B. **42**, 3133.

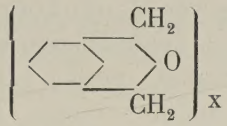
gewicht,» von denen er eine weitere Beschreibung nicht gibt.

Hjelt[1]) stellte aus m-Xylylenbromid und Schwefelkalium m-Xylylensulfid dar, das als amorph und polymer



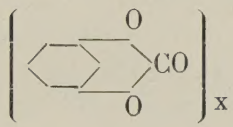
beschrieben wird, während die o-Verbindung mono- und dimolekular bekannt ist.[2])

Die entsprechenden Oxyde

z. B. 

sind gelbe, amorphe, unlösliche Substanzen.[3])

Bekannt sind ferner die Carbonate der Dioxybenzole. Das Resorcincarbonat kommt in 2 isomeren Formen vor.



1. Einhorn[4]) erhielt es durch Einwirken von Phosgen auf eine eisgekühlte Lösung von Resorcin in Pyridin, als einen roten, amorphen, unlöslichen Körper, der bei ca. 190° unter Zersetzung schmilzt. Sein Molekulargewicht konnte nicht bestimmt werden.

(Die Angaben von Birnbaum und Lury[5]) beziehen sich nach Einhorn auf chlorhaltige Produkte.)

---

[1]) B. **22**, 2905.

[2]) Leser B. **17**, 1824. Authenrieth B. **36**, 186.

[3]) Hjelt B. **20**, Ref. 259. Grimaux Ann. **155**, 343.

[4]) Ann. **300**, 138.

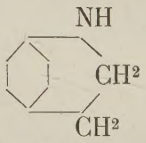
[5]) B. **14**, 1753.

2. Bischoff und Hedenström[1]) gelangten durch Einwirken von Kohlensäurediphenylester auf Resorcin zu einem isomeren Resorcincarbonat, das ein weißes, krystallinisches, in Oxalsäurediäthylester lösliches Pulver vom Schmp. 202° ist und dessen Molekulargröße nicht bestimmt wurde.

Das Hydrochinoncarbonat[2]) wird als farbloses, amorphes, unlösliches Pulver, das über 320° schmilzt, beschrieben.

Die diesen Carbonaten entsprechende o-Verbindung krystallisiert in langen Nadeln aus Alkohol und schmilzt bei 118°.[3])

Die Versuche, von Manoukian[4]) p-Xylylenbromid mit Anilin ringförmig zu kondensieren, waren vergeblich. Sehr merkwürdige Resultate erhielt v. Braun,[5]) als er p-β-Chloräthylanilin auf 80° erhitzte. Es entsteht dabei eine Base, die eine farblose Flüssigkeit darstellt, unter 15 mm Druck bei 107°, unter normalem Druck bei 228—230° siedet und somit genau die Eigenschaften des gewöhnlichen Dihydroindols zeigt,



mit dem sie gleiche Zusammensetzung hat. Ihr Chlorhydrat schmilzt bei 217°, wie das Chlorhydrat der o-Verbindung, gibt aber bei der Mischprobe mit diesem eine Depression des Schmelzpunktes. Auch die übrigen Salze, Benzoylverbindung und quarternäres Jodmethylat zeigen

---

[1]) B. **35**, 3435.

[2]) Einhorn. Ann. **300**, 154. Bischoff und Hedenström B. **35**, 3436.

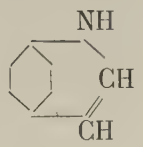
[3]) Bender B. **13**, 627.

[4]) B. **34**. 2082.

[5]) B. **40**, 1274.

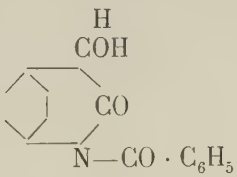
weitgehende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Derivaten der o-Verbindung. Spaltung der Benzoylverbindung mit Phosphorpentachlorid gibt p-Chloräthyl-benzanilid.

Oxydiert man die Base mit Silbersulfat, so erhält man das p-Indol,



das in allen Eigenschaften von o-Indol sich nicht merklich unterscheidet, den gleichen Schmp. 51° hat und bei der Mischprobe mit diesem keine erkennbare Depression zeigt. Leider ist eine Aufspaltung dieses Körpers noch nicht vorgenommen worden, sodaß v. Braun mit der Möglichkeit einer Umlagerung zum o-Indol rechnet. (Es kommt allerdings vor, daß bei einem Gemisch chemisch nahe verwandter Körper eine Veränderung des Schmelzpunktes nicht eintritt.[1])

Beim Benzoylieren von p-Aminomandelsäure in Pyridin erhielt Heller[2]) ein farbloses, amorphes Pulver, das nicht völlig rein zu erhalten war, sich in Aceton, Eisessig, Alkohol und Chloroform löst und das er als p-N-Benzoyldioxindol anspricht.



Die Bildung eines Dioxindols aus der p-Aminomandelsäure selbst konnte nicht beobachtet werden.

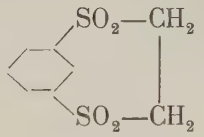
---

[1]) Vergl. Bruni «Über feste Lösungen» Sammlung Ahrens **6**, 425.

[2]) B. **46**, 280.

Einige Reaktionen, bei denen man ebenfalls in der m-Reihe 6-, in der p-Reihe 7-gliedrige Seitenringe erwarten sollte, führen zu Verbindungen, die das doppelte Molekulargewicht haben.

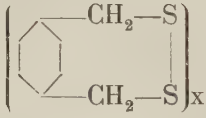
Diese sollen in einem späteren Abschnitte besprochen werden. Eine Vermehrung der Gliederzahl des zu erwartenden Seitenringes wurde wiederholt angestrebt. Otto und Casanova[1]) erhielten aus benzol-m-disulfinsaurem Kalium und Äthylenbromid das m-Phenylenäthylen-disulfon in weißen Krystallen,



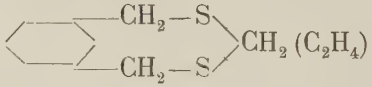
die in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Schmp. und Molekulargewicht wurden nicht bestimmt.

Während Authenrieth diese Angaben bestritt,[2]) wurden sie später von Tröger und Meine[3]) bestätigt.

In einer Arbeit von Kötz und Sevin[4]) werden das m- und p-Xylylendisulfid



aus m- und p-Xylylensulfhydrat, durch Oxydation mit Brom gewonnen, sowie die Methylen-, Äthylen- und Trimethyläther des 1,3- und 1,4-Di-(mercaptomethyl)-benzols

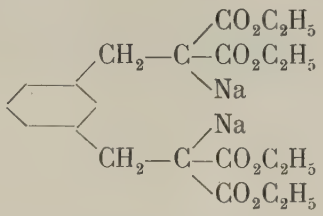


[1]) Journ. pr. Chem. **36**, 450.
[2]) B. **35**, 1398.
[3]) Journ. pr. Chem., **68**, 324.
[4]) Journ. pr. Chem., **64**, 526.

aus m- und p-Xylylensulfhydrat und den entsprechenden Alkylenbromiden beschrieben.

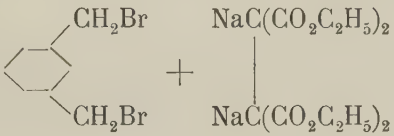
Alle diese Körper sind amorph und unlöslich, daher wohl hochmolekular.

Kipping[1]) versuchte vergeblich m- und p-Xylylendimalonesternatrium



mit Jod in dem Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester entsprechende, cyklische Verbindungen überzuführen.

Auch auf anderem Wege, durch Kondensation von m- und p-Xylylenbromid mit Di-natrium-äthantetracarbonsäureester

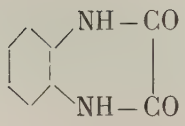


analog der von Bayerschen Synthese des Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureesters,[2]) gelang es Kötz und Spies nicht, einen Ringschluß zu erzielen, vielmehr entsteht m- und p-Xylylenäther.[3])

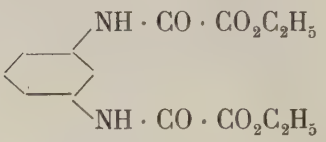
Bei der Einwirkung von Oxalsäureester auf die Phenylendiamine fand R. Meyer und Seeliger,[4]) daß das o-Phenylendiamin ein cyklisches Oxamid (Dioxychinoxalin)

---

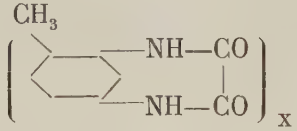
[1]) B. **21**, 28.
[2]) B. **17**, 449.
[3]) Journ. pr. Chem. **68**, 150.
[4]) B. **29**, 2640.



gibt, während aus der m- und p-Verbindung nur substituierte Oxaminsäureester entstehen.

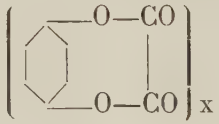


Die Existenz des von Klusemann[1]) als amorphes, unlösliches Pulver beschriebenen m-Phenylenoxamids bestreitet R. Meyer. Schiff und Vanni[2]) stellten ein 2,4-Toluylenoxamid dar,



das amorph und unlöslich ist und sich bei ca. 260° zersetzt. Es ist also wohl ein Polymeres.

Auch die amorphen Oxalate des Hydrochinons und des Resorcins[3])



haben nach ihren Eigenschaften wahrscheinlich ein hohes Molekulargewicht.

Curtius und Davidis[4]) untersuchten die Einwir-

---

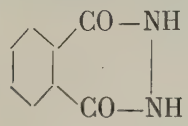
[1]) B. **7**, 1263.

[2]) Ann. **268**, 312.

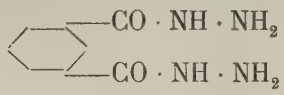
[3]) Bischoff und Hedenström B. **35**, 3454.

[4]) J. pr. Chem. **54**, 66.

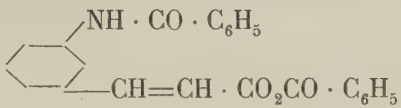
kung der 3 isomeren Phtalsäureester auf Hydrazinhydrat. Während Phtalsäureester das cyklische o-Phtalylhydrazid



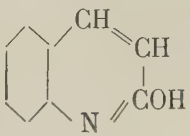
liefert, geben Iso- und Tere-phtalsäureester Dihydrazide.



Einen weiteren Beweis für die geringe Neigung zur Bildung von m-kondensierten Ringsystemen gibt die von G. Heller[1]) beobachtete Bildung eines gemischten Anhydrids von m-Aminobenzoylzimmtsäure und Benzoesäure,



beim Benzoylieren von m-Aminozimmtsäure, während o-Aminozimmtsäure hierbei o-Benzoylaminozimmtsäure und aus dieser beim Erwärmen Carbostyril liefert unter Abspaltung von Benzoesäure.

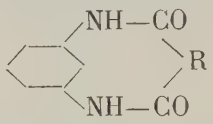


Läßt man auf die Phenylendiamine, statt Oxalsäureester, Malonsäure-, Bernsteinsäure-, Adipinsäure- und Sebacinsäureester oder Phtalsäureanhydrid einwirken, so erhält man, wie R. Meyer[2]) fand, ebenfalls nur in der o-Reihe cyklische Kondensationsprodukte.

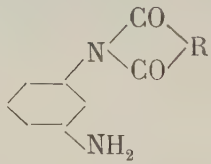
[1]) B. **46**, 3974.
[2]) Ann. **327**, 1.

Die gleichen Verhältnisse beobachtete Luciano Rossi[1]) bei der Kondensation der Phenylendiamine mit Pyrocinchonsäureanhydrid. o-Phenylendiamin gibt allein cyklische Verbindungen.

Die von Biedermann[2]) dargestellten Kondensationsprodukte aus gleichen Molekülen m- und p-Phenylendiamin und Bernsteinsäureester, bezw. Phtalsäureanhydrid, sind nicht, wie er glaubte, Ringamide,



sondern Amidosuccinanile, bezw. Amidophtalanile, wie ein

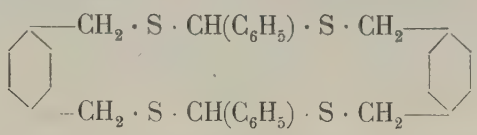


Patent von Geigy & Co.[3]) durch die Diazotierbarkeit der Amidogruppe und R. Meyer (l. c.) durch Darstellung mittels Reduktion aus den entsprechenden Nitrosuccinanilen und Nitrophtalanilen bewiesen haben.

Wesentlich leichter als die Verbindung zweier m- oder p-ständiger C-Atome eines einzigen Benzolkernes durch einen Seitenring, gelingt es, Verbindungen zu gewinnen, in denen 2 Benzolkerne durch 2 Ketten, die in der m- oder p-Stellung jedes der beiden Benzolringe angreifen, zu verknüpfen, sodaß also im einfachsten Falle ein 3-kerniges, kondensiertes Ringsystem entsteht. So haben Authenrieth und Beuttel[4]) gefunden, daß durch Kondensation von p-Xylylensulfhydrat mit aromatischen Aldehyden nicht ein mit einem Benzolkern kondensierter 9-Ring, sondern Körper von doppeltem Molekulargewicht

[1]) Gaz. chim. ital. **34**, II 442.
[2]) B. **10**, 1161.
[3]) D. R. P. 126964.
[4]) B. **42**, 4358.

entstehen, z. B. das cyklische Duplo-p-Xylylenmercaptal des Benzaldehyds.

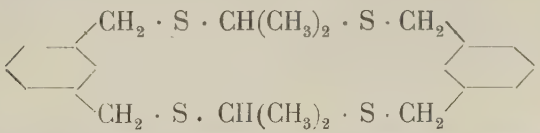


Dieses bildet silberglänzende Blättchen vom Schmp. 248—249°, die sich in Chloroform und Benzol lösen. Das Molekulargewicht wurde in Chloroform bestimmt. Durch Oxydation mit Permanganat erhält man ein Tetrasulfon. Analoge Produkte sind mit m- und p-Toluylaldehyd und m- und p-Oxybenzaldehyd erhalten worden. Bei den beiden letzteren werden auch krystallisierte Dibenzoate beschrieben.

Kondensiert man dagegen das p-Xylylensulfhydrat mit aliphatischen Aldehyden oder mit Ketonen, so entstehen amorphe, hochmolekulare Körper, die nach Authenrieth analog den von Kötz und Sevin dargestellten sind, welche bereits im Vorhergehenden beschrieben wurden.

Dagegen verhielt sich das m-Xylylensulfhydrat, wie das Penta-methylensulfhydrat und läßt sich nur mit Ketonen, nicht aber mit Aldehyden kondensieren.

Das cyklische Duplo-m-Xylylenmercaptal des Acetons



bildet weiße Prismen vom Schmp. 254°, die sich leicht in Benzol, Aceton und heißem Chloroform lösen. Auch hier führt Oxydation mit Permanganat zu einem Tetrasulfon.

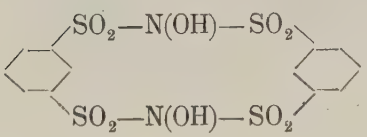
Das in Chloroform bestimmte Molekulargewicht beweist, daß hier ein 16-gliedriger Ring vorliegt.

Beim Behandeln von m-Benzoldisulfinsäure mit salpetriger Säure erhielten Authenrieth und Hennings[1])

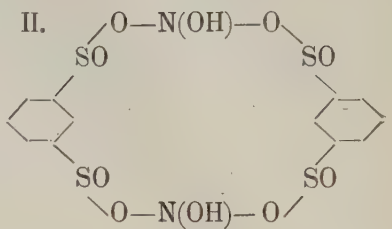
[1]) B. **35**, 1399.

ein m-Benzoldisulfonhydroxylamin als weißen, krystallisierten Körper, der sich bei 215°, ohne zu schmelzen, zersetzt und in Alkohol und Aceton leicht löslich ist. Nach Fichter und Tamm[1]) ergibt sich in Aceton ein auf $C_{12}H_{10}O_{10}N_2S_4$ stimmendes

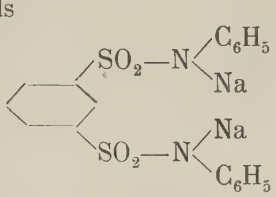
I.



II.

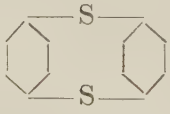


Molekulargewicht. Die leichte Verseifbarkeit mit kochendem Wasser macht die 2. Formulierung als 16-Ring wahrscheinlicher. Im Gegensatz zu der Leichtigkeit, mit der sich hier beständige, schwefelhaltige, m-kondensierte Ringsysteme bilden, stehen vergebliche Versuche von Authenrieth,[2]) aus der Dinatriumverbindung des m-Benzoldisulfanilids



oder aus m-benzoldisulfinsaurem Kali mit Alkylenhalogeniden Ringschluß zu erzielen.

P. Hilditsch hat in 2 Arbeiten[3]) mehrere Körper beschrieben, denen er das Ringsystem



zugrunde legt.

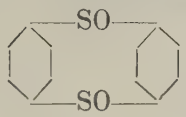
---

[1]) B. **43**, 3034.

[2]) B. **35**, 1391.

[3]) J. chem. Soc. London, **97**, 2590 und **99**, 1093.

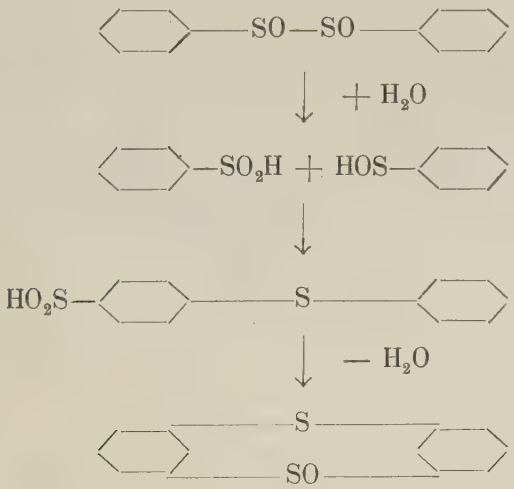
Nach Genvresse[1]) entstehen aus Benzol, Schwefel und Aluminiumchlorid neben Thianthren weiße, unlösliche Nebenprodukte, die bei der Oxydation mit Chromsäure, wie dieses, ein Disulfon geben. Dieses ist identisch mit dem Oxydationsprodukt eines Diphenylen-p-disulfoxyds,



das Hilditsch durch längeres Erhitzen von Benzolsulfinylchlorid erhielt. Daß hier p-Kondensation eingetreten ist, beweist das Entstehen von p-Dichlorbenzol und p-Phenylendisulfinylchlorid bei der Spaltung dieser Körper mit Phosphorpentachlorid.

Auch beim Behandeln von Phenylenmercaptan mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure entstehen neben wenig Diphenylen-o-disulfid 70—80% der p-Verbindung.

Ferner gibt die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Diphenyldisulfoxyd viel Diphenylen-p-disulfidmonoxyd neben wenig o-Verbindung.



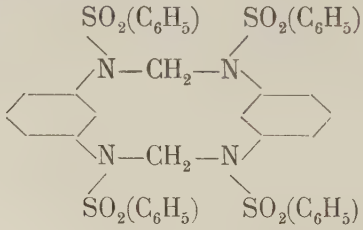
[1]) Bull. Soc. chim., **15**, 421, 1038, **17**, 599.

Die angeführten Körper sind bis auf den letzten amorph und schmelzen um 300°.

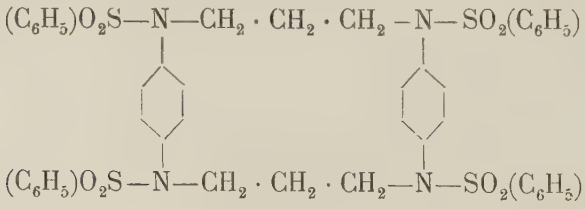
(Das Diphenylen-p-disulfidmonoxyd ist krystallinisch und schmilzt bei 180° unter Zersetzung.) Alle sind unlöslich, sodaß sich das Molekulargewicht nicht bestimmen ließ. Daß diese Eigenschaften für die Möglichkeit sprechen, daß hier lange Ketten von —S · C_6H_4S— vorliegen, berücksichtigt auch Hilditsch. Dennoch wählt er die oben gegebene Formulierung, da im allgemeinen p-Verbindungen höher schmelzen und unlöslicher sind, als die entsprechenden o-Verbindungen und das Disulfon große Ähnlichkeit mit dem des o-Thianthrens zeigt, dessen Konstitution sichergestellt ist.

Hinsberg und Keßler[1]) ließen Alkylenhalogenide auf m- und p-Dibenzolsulfonphenylendiamin einwirken.

In der m-Reihe wurde es so das Bisdibenzolsulfon-Methylen-m-phenylendiamin



sowie die entsprechenden Äthylen- und Trimethylenverbindungen erhalten. Dagegen gelingt der Ringschluß in der p-Reihe nur mit Trimethylenbromid.

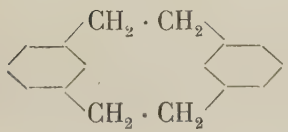


[1]) Ann., **340**, 110.

Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen sind stets unscharf und liegen um 100°. Die Substanzen selbst, farblose, amorphe Pulver, die sich in Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton lösen, geben stets etwas höhere, als der angegebenen Formulierung entsprechende Molekulargewichte, sodaß Hinsberg vermutet, daß Gemische der dimolekularen Körper mit wenig trimolekularen vorliegen.

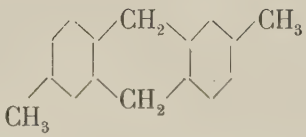
Läßt man auf m-Xylylenbromid und Brombenzol Natrium einwirken, so erhält man nach Pellegrin[1]) ein Gemisch, aus dem zunächst ein Körper abgeschieden wurde, der in hexagonalen Prismen krystallisiert, bei 131,5° schmilzt und bei 290° siedet. Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung ergeben die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}$. Pellegrin läßt die Frage offen, ob es sich hier um ein m-Dixylyl (I) oder ein Dimethyldihydroanthracen (II) handelt.

I.

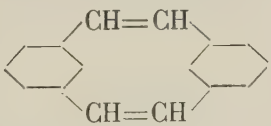


II.

z. B.

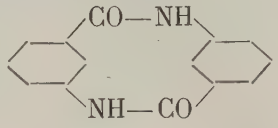


Ferner fand er in demselben Gemisch einen krystallisierten Körper vom Schmp. 191°, der sich leicht in Äther, schwerer in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff löst. Er hat nach der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}$. Nach seiner Bildungsweise und der Fähigkeit zur Bromaddition betrachtet ihn Pellegrin als Diphenylendiäthylen,



[1]) Rec. trav. chim., **18**, 457.

doch fehlt leider ein genauer Konstitutionsbeweis. Ebenso verhält es sich mit dem Amidobenzoid,

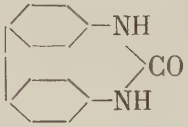


das Piutti[1]) durch Erhitzen von m-Aminobenzoesäure in Anilin auf 200° erhielt. Es schied sich aus Alkohol in krystallinischen Warzen vom Schmp. 225° ab. Eine weitere Untersuchung fehlt.

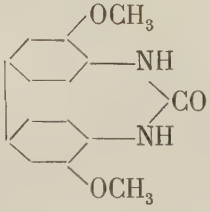
Es ist eine große Reihe von Körpern bekannt, in denen die 4,4'-Stellungen des Diphenyls durch eine Kette verschiedener Gliederzahl verbunden sind.

In 2 Arbeiten hat Kauffler[2]) diese Reihe näher untersucht.

Während die Unlöslichkeit des Carbonylbenzidins,[3])



des Thiocarbobenzidins[4]) sowie des Carbonyldianisidins[5])

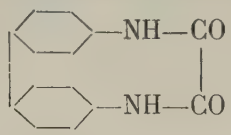


eine Molekulargewichtsbestimmung nicht zuläßt, gelang es Kauffler, das Molekulargewicht des Dianisidinthioharnstoffes als das einfache nachzuweisen.

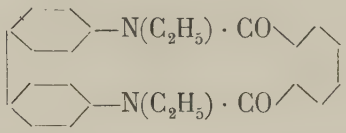
---

[1]) B. **16**, 1321.
[2]) Ann. **351**, 151 B. **40**, 3250.
[3]) Michler und Zimmermann B. **14**, 2178.
[4]) Borodine Jahresb. **1860**, 356 und Strakosch B. **5**, 240.
[5]) Starke. Journ. pr. Chem. **59**, 216.

Auch bei dem amorphen Oxalylbenzidin[1])

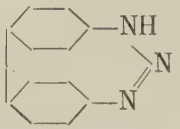


und dem krystallinischen Diäthylphtalylbenzidin[2]) wäre



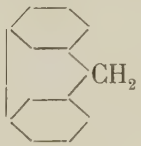
eine bimolekulare Formel nicht ausgeschlossen, da keine Bestimmung der Molekulargröße möglich war.

Dagegen konnte Kauffler bei dem Phtalylbenzidin[3]) und dem krystallinischen Phtalyldianisidin vom Schmp. 216—217° das einfache Molekulargewicht feststellen, das damit auch für die anderen Körper ihm sehr wahrscheinlich erscheint. Dasselbe gilt für die amorphen Azoimide der Diphenyl- und Stilbenreihe.[4])



Außer diesen von Kauffler angeführten Körpern finden sich in der Literatur noch einige verwandter Konstitution.

Ein Analogon des Fluorens in der m-Reihe



[1]) Borodine Jahresb. **1860**, 356.

[2]) Schiff und Vanni Ann. **258**, 363.

[3]) Koller B. **37**, 2832.

[4]) Vaubel und Scheurer, Zeitschrift für Textilindustrie **1906**, 61.

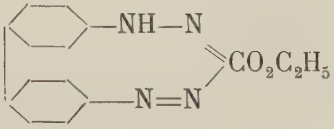
will Carnelley[1]) beim Durchleiten eines Gemisches von Benzol und Toluol durch ein glühendes Rohr erhalten haben. Der Körper schmilzt bei 118° und siedet bei 295°. Er ist in heißem Alkohol und Eisessig mit blauer Fluorescenz löslich.

Im Gegensatz zum Fluoren erhält man bei der Oxydation mit Chromsäure ein Chinon statt, wie beim gewöhnlichen Fluoren, Diphenylenketon.

Hodgkinson und Matthews[2]) fanden denselben Körper im Steinkohlenteerfluoren und erklären damit die Tatsache, daß dieses, im Unterschiede von dem synthetisch gewonnenen, bei der Oxydation immer etwas Chinon liefert. Ein zweites Isomeres vom Schmp. 205° hält Carnelley für die Di-p-Verbindung.

Die Konstitution dieser Körper kann aber bei den spärlichen Angaben, die vorliegen, nicht als sicher angesehen werden.

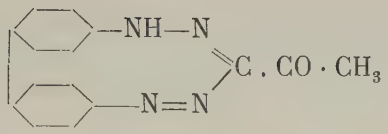
Beim Cykloformazylameisensäureester von Wedekind[3])



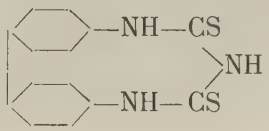
ergeben Molekulargewichtsbestimmung und Analyse die einfache Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_2N_4$.

Dagegen wurde bei dem braunen, amorphen Cykloformazylmethylketon[4])

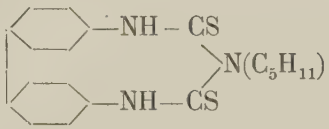
[1]) J. Chem. Soc. London **37**, 708.
[2]) Soc. **43**, 164.
[3]) Ann. **295**, 332.
[4]) Ann. **300**, 249.



das Molekulargewicht nicht bestimmt. Jaffé[1]) erhielt aus Benzidinsenföl in Benzollösung mit Ammoniak, neben viel Diphenylendithioharnstoff, das krystallinische 4,4'-Diphenylenamid der Imidodithioameisensäure,

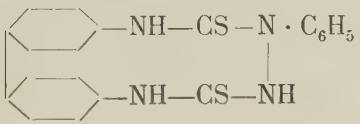


das in heißem Benzol löslich ist. Auch beim Einwirken von Amylamin auf Benzidinsenföl erhält man eine analoge Verbindung,



während bei der Anwendung anderer Amine nur die Dithioharnstoffe gewonnen wurden.

Aus Benzidinsenföl erhielt der gleiche Autor mit Phenylhydrazin das krystallisierte, in Benzol lösliche 4,4'-Diphenylenphenylthiosemicarbazid vom Schmp. 220°.

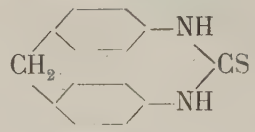


Obwohl bei diesen Substanzen das Molekulargewicht nicht bestimmt wurde, lassen doch ihre Eigenschaften vermuten, daß sie monomolekular sind.

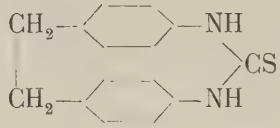
---

[1]) B. **27**, 1558.

Kauffler[1]) hat ferner aus dem 4,4'-Diaminodiphenylmethan durch Einwirken von Schwefelkohlenstoff den cyklischen 4,4'-Diphenylmethanthioharnstoff

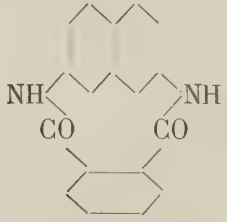


als gelbbraunen Körper erhalten, der bei 205° unter Zersetzung schmilzt. Analog wurde der cyklische 4'4'-Diphenyläthanthioharnstoff vom Schmp. 272—273° gewonnen.



Bei beiden bestätigt die Bestimmung des Molekulargewichtes die monomolekulare Formulierung.

Auch die 2,7-Stellungen des Naphtalins konnte Kauffler durch einen Ring verbinden, indem er durch Kondensation von 2,7-Diaminonaphtalin mit Phtalsäureanhydrid das cyklische Phtalyl-2,7-Naphtylendiamin darstellte.

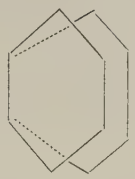


Dieses ist krystallisiert und schmilzt bei 215°. In Dimethylanilin gibt es das einfache Molekulargewicht.

Auf Grund des angeführten Tatsachenmaterials kommt Kauffler zu dem Schlusse, daß bei mehrkernigen Verbindungen die üblichen Formeln, bei denen die Kerne

[1]) B. **40**, 3255.

in einer Ebene gedacht sind, sich mit Vorteil durch Formelbilder ersetzen lassen, bei welchen die Kerne gegen einander geneigt sind. Diese räumliche Auffassung, wie sie untenstehend auch



für das Naphtalin gegeben ist, belegt er durch eine Reihe weiterer Eigenschaften des Benzidins, Naphtalins und Anthracens.

Gegen diese räumliche Auffassung wendet sich Ullmann[1]) mit der Begründung, es müßten sich dann auch die 3,3'-Stellungen des Diphenyls durch eine Kette verbinden lassen, während es nicht möglich war, ein Anhydrid der Diphenyl-3,3'-Dicarbonsäure darzustellen.

Aus diesem Überblick ergibt sich kurz folgendes: Im allgemeinen erhält man bei dem Versuche, die m- und p-Stellung eines Benzolkernes durch einen Seitenring zu verbinden, wenn überhaupt Körper von der Zusammensetzung cyklischer Produkte entstehen, entweder hochmolekulare Körper oder solche, bei denen der Seitenring mit zwei Benzolkernen in der m- oder p-Stellung kondensiert ist.

Den einzigen Fall, wo sicher ein zweikerniges p-kondensiertes Ringsystem bekannt ist, bildet das von Braun beschriebene Dihydro-p-indol.

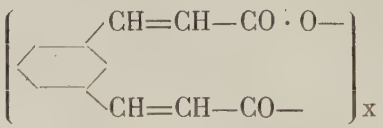
In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, cyklische Derivate der m-Phenylendiacrylsäure und der m-Phenylendipropionsäure zu gewinnen, um festzustellen, ob die Bildungstendenz 10- und mehrgliedriger Seitenringe groß genug ist, um den m-Ringschluß zustande zu bringen.

---

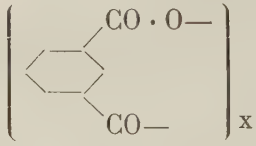
[1]) Ann. **332**, 73.

Das bereits von Auger[1]) durch Einwirkung von sebacinsaurem Natrium auf Sebacinsäurechlorid und von Anderlini[2]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Sebacinsäure erhaltene 11-gliedrige monomolekulare Sebacinsäureanhydrid wurde bedeutend leichter und in fast quantitativer Weise von E. Ludewig[3]). durch Auflösen von Sebacinsäure in Essigsäureanhydrid und kontinuierliches Abdestillieren des gebildeten Eisessigs gewonnen. Nach dem gleichen Prinzip führten auch Bucher und Slade[4]) die Isophtalsäure in ihr Anhydrid über.

Wendet man diese Methode auf die m-Phenylendiacrylsäure an, so erhält man ein amorphes, unlösliches Anhydrid,



das sich beim Erhitzen auf 260°, ohne zu schmelzen, zersetzt. Es ist in kalter Sodalösung und Natronlauge unlöslich und wird erst bei längerem Erwärmen mit der letzteren in das Natriumsalz der Säure übergeführt. In allen diesen Eigenschaften zeigt das Anhydrid eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem bereits erwähnten, von Bucher und Slade dargestellten, amorphen und hochmolekularen Isophtalsäureanhydrid.



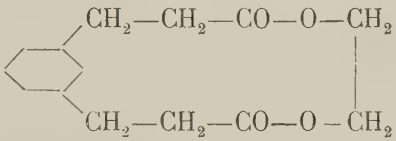
Wie die Formel bei der Zimmtsäure die Existenz zweier raumisomerer Formen zuläßt, so sind bei der

---

[1]) Ann. chem. (6), **22**, 363.
[2]) Gaz. chim. **24**, I 477.
[3]) Diss. Straßburg 1906.
[4]) Am. chem. Soc., **31**, 1319.

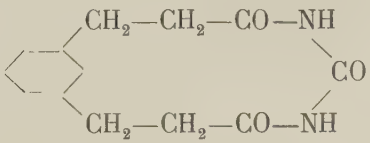
m-Phenylendiacrylsäure drei Isomere denkbar; denn es können entweder beide Seitenketten gleiche räumliche Anordnung besitzen und der cis- oder trans-Form angehören oder beide verschieden sein. Es ist also der monomolekulare Ringschluß unter Umständen räumlich erschwert. Diese Behinderung ist dagegen bei der m-Phenylendipropionsäure nicht zu erwarten. Daher wurde diese auf gleiche Weise in ein Anhydrid übergeführt, das ein klares gelbbraunes Öl ist, das sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löst. Da es auch im Hochvakuum von $^3/_{1000}$ mm nicht destillierbar ist, bot eine Bestimmung des Molekulargewichts bei der mangelnden Reinheit keine Aussicht auf Erfolg. Es wird durch Sodalösung erst in der Hitze in das Natriumsalz der Säure übergeführt.

Es wurde ferner versucht, einen cyklischen Glykolester der m-Phenylendipropionsäure durch Esterifizierung



mit Glykol und Salzsäuregas zu gewinnen. Ferner wurde Trimethylenbromid mit dem Silbersalz in Reaktion gebracht.

Die Bildung eines cyklischen Ureids

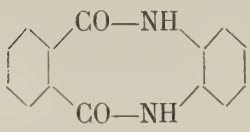


konnte erwartet werden beim Erhitzen des m-Phenylendipropionsäurediamids mit Phosgen im geschlossenen Rohre und bei der Kondensation des m-Phenylendipropionsäuredimethylesters und Harnstoff mittels Natriumäthylat. Hier war allerdings das Eintreten einer Reaktion an sich unwahrscheinlich; denn Michael, der mittels

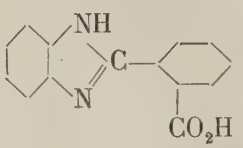
dieser von ihm zuerst angegebenen Methode [1]) versuchte, hochgliedrige Ringe durch Kondensation von Estern zweibasischer Säuren mit Harnstoff oder Guanidin durch Natriumäthylat zu erhalten,[2]) fand, daß Bernsteinsäureester noch auf Harnstoff einwirkt, bei den Säureestern der höheren Reihen die Einwirkung dagegen sehr träge oder bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht stattfindet.

Thiele und Falk[3]) haben gezeigt, daß das von Anderlini[4]) erhaltene Kondensationsprodukt aus Phtalsäureanhydrid und o-Phenylendiamin nicht der folgenden Formel entspricht (I), sondern Phenylbenzimidazolcarbonsäure (II) ist.

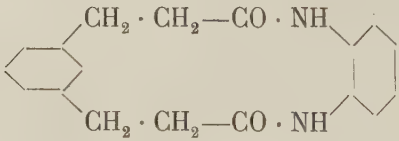
I



II



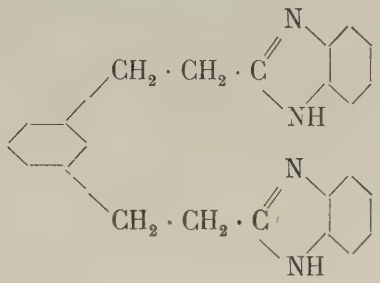
Demnach erscheint der Benzimidazolring bereits gegenüber einem 8-gliedrigen Ring mit zweimaliger Kondensation in o-Stellung bevorzugt. Ebenso tritt bei der Kondensation von m-Phenylendipropionsäuredimethylester mit o-Phenylendiamin nicht Ringschluß in folgender Weise ein,



sondern es entsteht ein Körper vom Schmelzpunkt 269° durch Zusammentreten von 1 Molekül Ester und 2 Molekülen o-Phenylendiamin unter Austritt von 2 Molekülen

[1]) Journ. pr. Chem. (2) **35**, 45.
[2]) Journ. pr. Chem. (2) **49**, 26.
[3]) Ann. **347**, 116.
[4]) Gaz. chim. **24**, I 145.

Wasser und 2 Molekülen Methylalkohol, wie die Analyse zeigt. Auch ist die Anwesenheit freier Amidogruppen durch diazotieren und darauffolgende Kuppelung mit R-Salz nicht nachzuweisen. Es liegt also wohl ein m-Phenylendiäthan-ω, ω'-Dibenzimidazol vor.



Aber alle diese Versuche, deren Bedingungen im experimentellen Teil dieser Arbeit dargelegt werden sollen, verliefen ergebnislos. Es scheint demnach auch eine Erhöhung der Zahl der außerhalb des Benzolkernes stehenden Ringglieder auf 7, 9 und 10, sodaß also Nebenringe von 10—13 Gliedern zu erwarten wären, den Ringschluß in m-Stellung nicht zu erleichtern.

Die m-Phenylendiacrylsäure wird dargestellt durch Kondensation von Isophtalaldehyd mit Essigsäure nach der Perkinschen Methode. Diese Reaktion wurde zuerst von R. Leopold[1]) kurz beschrieben.

Ein genaueres Studium derselben zeigte, daß einige seiner Angaben berichtigt werden müssen. Es sagt nämlich: «hierbei entsteht keine Aldehydsäure, sondern ausschließlich m-Phenylendiacrylsäure, wodurch sich der Isophtalaldehyd scharf von Terephtalaldehyd unterscheidet». Es erwies sich aber, daß das Reaktionsprodukt, wenn man genau nach seinen Angaben verfährt, zu etwa $^3/_4$ aus m-Phenylendiacrylsäure besteht, während der Rest sich hauptsächlich aus m-Aldehydzimmtsäure zusammensetzt. Der Verlauf der Perkinschen Reaktion

[1]) Diss. Straßburg. 1905.

beim Isophtalaldehyd zeigt demnach eine beträchtliche Ähnlichkeit mit dem beim Terephtalaldehyd; denn W. Löw[1]) erhielt hier zwar nur p-Aldehydzimmtsäure (Schmelzpunkt 274°), aber Ephraim[2]) konnte durch nochmaligen Zusatz von Essigsäureanhydrid nach dem von Löw angenommenen Ende der Reaktion bei weiterem Erhitzen eine Ausbeute von $^2/_3$ an p-Phenylendiacrylsäure erzielen, während der Rest der p-Aldehydzimmtsäure unverändert blieb.

Die m-Phenylendiacrylsäure, die in ganz reinem Zustande sehr schön krystallisiert, schließt sich durch ihren hohen Schmelzpunkt (283°) und ihre geringe Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln, heißen Eisessig ausgenommen, ihren beiden Isomeren sehr gut an. Sie vermag 4 Atome Brom zu addieren. Das so gebildete m-Phenylendiacrylsäuretetrabromid schmilzt bei 226°. Die m-Phenylendiacrylsäure ist eine ziemlich starke Säure, die aus Carbonaten Kohlendioxyd austreibt. Mit Permanganat und Soda reagiert sie unter augenblicklicher Reduktion. Sie ist nicht sublimierbar.

Die m-Aldehydzimmtsäure schmilzt bei 183°. Sie ist leicht löslich in heißem Xylol, Eisessig, Alkohol, Aceton und heißem Wasser. In Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sie sich nur wenig, in kaltem Wasser fast gar nicht. Sie reagiert ebenfalls sofort mit sodaalkalischer Permanganatlösung. Etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, sublimiert sie. Erwärmt man sie auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge käuflicher Bisulfitlösung, so löst sie sich klar auf, ohne daß beim Erkalten wieder Abscheidung eintritt.

Ebenso wie in der Terephtalaldehydsäure und in der p-Aldehydzimmtsäure erscheinen in ihr die Eigenschaften der Aldehydgruppe wesentlich abgeschwächt; denn die Reduktion ammoniakalischer Silberlösung tritt nur sehr

[1]) Ann. **231**, 374.
[2]) B. **34**, 79.

schwer ein und es gelang auch nicht, ein Oxim oder ein Semicarbazon zu gewinnen. Ihr Charakter als Aldehydsäure ließ sich dadurch beweisen, daß sie mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung das Phenylhydrazinsalz des Phenylhydrazons, dieses selbst in Eisessiglösung und beim Erwärmen mit p-Toluidin ein Toluidil liefert.

Vergleicht man diese Angaben mit denen von R. Leopold, so erscheint es wahrscheinlich, daß er ein Gemisch beider Säuren für die reine Phenylendiacrylsäure hielt.

In dem Reaktionsprodukt der Perkinschmelze fanden sich ferner sehr geringe Mengen niedrig schmelzender krystallisierter Körper. Der größte Teil hiervon ist eine zweibasische, mit sodaalkalischer Permanganatlösung sofort reagierende Säure vom Schmelzpunkt 116—117°. Sie ist sublimierbar.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung der Phenylendiacrylsäuren. Vielleicht liegt hier ein Stereoisomeres der oben beschriebenen vor, doch erlaubte die geringe Menge keine weitere Untersuchung.

Die m-Phenylendipropionsäure hat zuerst Kipping[1]) durch Erhitzen von m-Xylylendimalonsäure und später Ssolonina[2]) beim Erwärmen von m-Xylylendiacetessigsäure mit Barythydrat als Nebenprodukt erhalten.

Eine der Theorie nahekommende Ausbeute erhält man, wenn man die Lösung des Natriumsalzes der m-Phenylendiacrylsäure mit Natriumamalgan behandelt. Die Säure schmilzt bei 150°.[3])

Bei dem Versuche, sie mit Thionylchlorid in das Dichlorid überzuführen, wurde ein braunes, leicht bewegliches Öl erhalten. Zersetzt man dieses vorsichtig mit Wasser, so entstehen hauptsächlich braune harzige Massen und geringe Mengen krystallisierten Materials, das sich

[1]) B. **21**, 37.

[2]) Journ. russ. chem. phys. Ges. **36**, 1209, C. 05. I. 343.

[3]) Kipping 146—147°, Ssolonina 143°.

teils als m-Phenylendipropionsäure, teils als die später zu beschreibende l-Ketohydrinden-5-propionsäure erwies.

Es hat sich also aus dem wohl zuerst entstandenen Chlorid der Dipropionsäure das Chlorid der Hydrindonpropionsäure gebildet. Möglicherweise ist die Hydrindonbildung Hauptreaktion und die braunen Substanzen sind erst durch nachträgliche Verharzung entstanden.

Zersetzt man das oben beschriebene Öl vorsichtig mit wässeriger Ammoniaklösung, so erhält man ebenfalls in der Hauptsache harzige Massen, und daneben eine sehr geringe Menge des Diamids der m-Phenylendipropionsäure.

Als Darstellungsmethode eignet sich für dieses die Umsetzung des Dimethylesters mit alkoholischer Ammoniaklösung durch Erhitzen im geschlossenen Rohre.

Auf analoge Weise gewinnt man das Dianilid, während Kochen des Esters mit Anilin am Steigrohre erfolglos bleibt.

Die vorerwähnte l-Ketohydrinden-5-propionsäure ließ sich in guter Ausbeute nach der von Miller und Rhode[1]) angegebenen Methode zur Gewinnung von Hydrindonen aus kernsubstituierten Hydrozimmtsäuren durch Eintragen von m-Phenylendipropionsäure in konzentrierte Schwefelsäure von 150° darstellen. — Young[2]) hatte bei der Oxydation des aus m-Methylhydrozimmtsäure entstandenen m-Methylhydrindons mit starker Salpetersäure ein Gemisch von vic. und as.-Methylphtalsäure erhalten. Demnach mußte sein m-Methylhydrindon ein Gemenge von 5-Methyl-l-ketohydrinden (I) und 7-Methyl-l-ketohydrinden (II) gewesen sein.

I

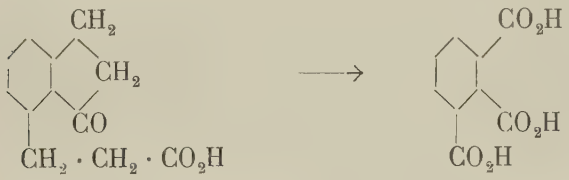
[1]) B. **23**, 1887.
[2]) B. **25**, 2102.

II

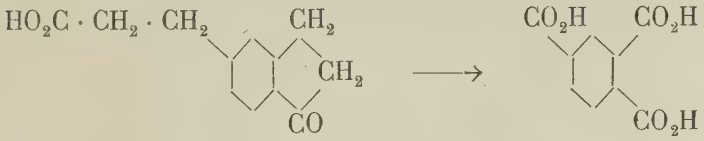
Auch das Kondensationsprodukt der m-Phenylendipropionsäure erwies sich als ein Gemenge der beiden möglichen Isomeren, deren Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin leicht gelingt.

Der in Ligroin leichter lösliche Körper bildet gereinigt feine Nadeln vom Schmp. 113—114°. Seine wässerige Lösung reagiert sauer. In verdünnter Sodalösung unter CO_2-Entwicklung gelöst, läßt er sich durch Zusatz verdünnter Mineralsäure wieder ausfällen.

Oxydation mit Permanganat in heißer, alkalischer Lösung liefert Hemimellithsäure vom Schmelzpunkt 195°. Es liegt also l-Ketohydrinden-7-propionsäure vor.



Die l-Ketohydrinden-5-propionsäure bildet in reinem Zustande glänzende Blättchen, die bei 175—176° schmelzen. Oxydation unter gleichen Bedingungen wie oben liefert Trimellithsäure vom Schmelzpunkt 223—224°, was die angegebene Konstitution beweist.



Experimenteller Teil.

Kondensation des Isophtalaldehyds mit Essigsäure.

Der zu den Versuchen benutzte Isophtalaldehyd wurde anfangs nach der von R. Leopold[1]) angegebenen Arbeitsweise aus m-Xylol dargestellt, später wurde ein technisches Produkt[2]) verwendet. Es war schwach bräunlich gefärbt und schmolz zwischen 86—89°. Die Reinigung erfolgte durch zweimalige Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisieren aus Chloroform. Der so gewonnene Isophtalaldehyd schmolz scharf bei 89,5° und war völlig weiß. Auch bei längerem Stehen im Sonnenlichte trat keine Verfärbung auf.

100 g Isophtalaldehyd werden mit 200 g wasserfreiem Natriumacetat und 200 g Essigsäureanhydrid während 8 Stunden im Ölbad am Steigrohr auf 180° erhitzt. Zunächst tritt fast völlige Lösung ein, allmählich scheiden sich feste, gelbliche Krusten ab. Versetzt man nach der Vorschrift von Leopold das gepulverte Reaktionsprodukt mit konzentrierter Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion, so bleiben beträchtliche Mengen eines amorphen Körpers zurück, der in warmer, konzentrierter Natronlauge bis auf wenige braune Flecken klar in Lösung geht. Hieraus scheidet sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das Kondensationsprodukt in gleichen Eigenschaften, wie aus der sodaalkalischen Lösung ab. Der in Soda unlösliche Körper ist wohl ein saures Salz der m-Phenylendiacrylsäure. Es ist also zweckmäßig, von vornherein das Roh-

[1]) Diss. Straßburg 1905.

[2]) Für die freundliche Überlassung größerer Mengen Ausgangsmaterial bin ich der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu besonderem Danke verpflichtet.

produkt in der berechneten Menge heißer Natronlauge zu lösen und von dem braunen, amorphen Rückstand abzufiltrieren. Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, saugt ab und wäscht auf der Nutsche mit Wasser aus. Das so gewonnene Produkt wird nun wiederholt mit je 1 Liter Wasser so lange ausgekocht, bis die Abscheidung beim Erkalten dieser Lösungen merklich abnimmt. Der Rückstand ist rohe m-Phenylendiacrylsäure.

Die Niederschläge aus den wässerigen Extrakten, die etwa 70 g wiegen, werden in der 5fachen Menge siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheiden sich rund 40 g roher m-Phenylendiacrylsäure ab, die mit dem Übrigen vereinigt, wie unten beschrieben, weiter verarbeitet werden.

Die filtrierte Eisessiglösung wird auf $^1/_3$ des Volumens eingedampft; beim Erkalten scheidet sich die rohe m-Aldehydozimmtsäure ab.

Durch wiederholtes, fraktioniertes Krystallisieren aus Eisessig und Wasser erhält man die Säure als reinweißen, klein krystallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 183° in einer Menge von etwa 15 g.

Die rohe m-Phenylendiacrylsäure, die etwa $^3/_4$ des gesamten Kondensationsproduktes ausmacht, wird zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, und hierauf durch 8-stündiges Kochen mit 1 Liter Methylalkohol auf 100 g unter Zusatz von 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure in den Dimethylester übergeführt. Dieser scheidet sich beim Erkalten der dunkelbraunen Lösung in gelblichen Blättchen ab.

Durch zweimaliges Kochen seiner methylalkoholischen Lösung mit Tierkohle entfärbt, wird er aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert. Er ist nun rein weiß und zeigt den richtigen Schmelzpunkt 133°. Durch Verseifen mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat und Fällen aus der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gewinnt man die m-Phenylendiacrylsäure, die nach zweimaligem

Umkrystallisieren aus Eisessig einen weißen, kleinkrystallisierten Körper vom Schmelzpunkt 283° bildet.

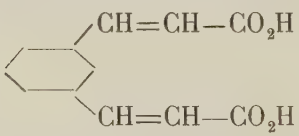
Die Eisessigmutterlauge, aus der die rohe m-Aldehydozimmtsäure ausgefallen war, enthält ein Gemisch niedrigschmelzender, krystallisierter Körper von hoher Löslichkeit in warmem und kaltem Eisessig.

Man dampft daher fast völlig ab, nimmt in verdünnter Sodalösung auf und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. Der Niederschlag wird mit Ligroin im Extraktionsapparate ausgezogen. Aus der Lösung krystallisiert ein weißer Körper, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser in Form feiner Nadeln erhalten wird. Er schmilzt bei 116—117° und wird weiter unten genauer beschrieben.

Die Ausbeute an m-Aldehydozimmtsäure ließ sich durch Erniedrigung der Ölbadtemperatur oder Verkürzung der Zeit nicht merklich vergrößern. Erhitzt man über 180°, so wächst die Menge der braunen, alkaliunlöslichen Verunreinigungen im Reaktionsprodukt.

Wählt man die Mengenverhältnisse bei der Perkinschen Reaktion so, daß auf 1 Molekül Isophtalaldehyd 1 Molekül Natriumacetat und $^1/_2$ Molekül Essigsäureanhydrid kommen, und erhitzt ebenfalls 8 Stunden auf 180°, so bleibt etwa $^1/_4$ des Isophtalaldehyds unverändert, der durch Dampfdestillation isoliert werden kann. Im Kondensationsprodukt finden sich die m-Phenylendiacrylsäure ungefähr im Verhältnis 1 : 2.

m-Phenylendiacrylsäure.



Sie krystallisiert in reinem Zustande in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 283°. In den

meisten organischen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich, leicht aber in heißem Eisessig. In kochendem Wasser löst sie sich ein wenig, in kaltem fast gar nicht. Sie ist nicht sublimierbar. Ihre Alkalisalze sind leicht wasserlöslich.

Das Silbersalz fällt aus der neutralen, ammoniakalischen Lösung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat als amorpher, weißer Körper, der beim Erwärmen rasch schwarz wird. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther geben 0,6389 g Substanz 0,3181 g Silber.

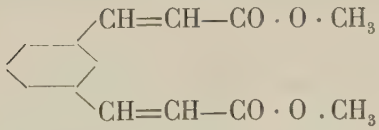
Für $C_{12}H_8O_4Ag_2$. Berechnet: 49,97 % Ag
Gefunden: 49,79 % Ag.

Die Säure reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht, dagegen augenblicklich sodaalkalische Permanganatlösung.

I. 0,2312 g Substanz gaben 0,5591 g CO_2 u. 0,0980 g H_2O
II. 0,3044 » » » 0,7375 » CO_2 » 0,1280 » H_2O

Für $C_{12}H_{10}O_4$. Berechnet: 66,03 % C u. 4,62 % H
I. Gefunden: 65,95 % C » 4,74 % H
II. » : 66,07 % C » 4,67 % H.

m-Phenylendiacrylsäuredimethylester.



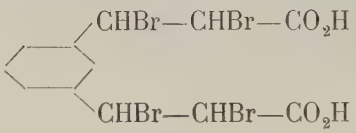
10 g der Säure werden in 100 ccm Methylalkohol gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim vorsichtigen Eingießen der erkalteten Lösung scheidet sich der Ester als dichte, krystallinische Masse ab.

Aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet er farblose, glänzende Blättchen, die bei 133° schmelzen. Beim Ver-

steifen durch Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure gewinnt man die Säure zurück.

0,3032 g Substanz gaben 0,7584 g CO_2 u. 0,1577 g H_2O
Für $C_{14}H_{14}O_4$. Berechnet: 68,22% C und 5,73% H
Gefunden: 68,27% C » 5,82% H.

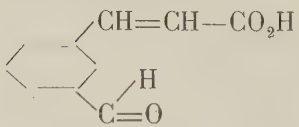
m-Phenylendiacrylsäure-tetrabromid.



m-Phenylendiacrylsäure wird fein gepulvert, auf einem Uhrglas ausgebreitet und mehrere Tage dem Sonnenlichte in einem konstant mit Bromdampf gefüllten Exsikkator ausgesetzt. Das sandige Produkt, von anhaftendem Brom rötlich gefärbt, schmilzt nach Ausziehen mit Ligroin bei 226°. Es ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Eisessig.

0,2178 g Substanz gaben 0,3049 g AgBr
Für $C_{12}H_{10}O_4Br_4$. Berechnet: 59,47% Br
Gefunden: 59,57% Br.

m-Aldehydozimmtsäure.



Die Säure bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, das bei 183° schmilzt. Einige Grade über dem Schmelzpunkt sublimiert sie in Form farbloser, glänzender Blätt-

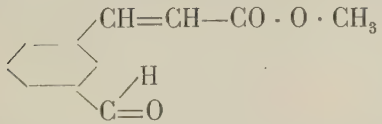
chen unter geringer Zersetzung. Sie ist leicht löslich in heißem Xylol, Eisessig, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Ligroin und Chloroform. In heißem Wasser löst sie sich bedeutend leichter, als in kaltem. Die Alkalisalze sind leicht in Wasser löslich. Das Silbersalz fällt aus der neutralen, ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat als gallertiger Körper, der nach gründlichem Auswaschen und Trocknen eine ziemlich lichtbeständige, hornartige Masse bildet, die sich beim Erwärmen mit Lösungsmitteln rasch schwärzt.

Die Säure reduziert ammoniakalische Silberlösung nur sehr langsam, aber augenblicklich sodaalkalische Permanganatlösung. Bei längerem Stehen mit der berechneten Menge käuflicher Bisulfitlösung auf dem Wasserbade tritt klare Lösung ein, ohne daß beim Erkalten Abscheidung erfolgt. Es hat offenbar Addition stattgefunden, doch gelang es nicht, die Bisulfitverbindung zu isolieren. Beim Erwärmen mit Salzsäure fällt die unveränderte Säure aus.

I. 0,3276 g Substanz gaben 0,8128 g CO_2 u. 0,1426 g H_2O
II. 0,3174 » » » 0,7892 » CO_2 » 0,1317 » H_2O

Für $C_{10}H_8O_3$. Berechnet: 68,18% C und 4,57% H
I. Gefunden: 67,67% C » 4,89% H
II. » : 67,81% C » 4,79% H.

m-Aldehydozimmtsäuremethylester.



1 g Säure wird mit 10 ccm Methylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 8 Stunden lang gekocht.

Der überschüssige Methylalkohol wird zum größeren Teile abdestilliert und die Lösung vorsichtig in verdünnte Sodalösung gegossen, wobei eine ölige Trübung auftritt.

Der Ester wird in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleiben kleine Krystallwarzen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol schmilzt der Ester, der in kleinen, glänzenden Blättchen ausfällt, bei 70—71°.

Unter vermindertem Druck ist er unzersetzt destillierbar.

Beim Verseifen mit Kaliumcarbonatlösung und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure gewinnt man die m-Phenylenaldehydzimmtsäure zurück.

0,3627 g Substanz gaben 0,9212 g CO_2 und 0,1757 g H_2O
Für $C_{11}H_{10}O_3$. Berechnet: 69,44% C und 5,30% H
Gefunden: 69,27% C » 5,42% H.

Zur näheren Charakterisierung der m-Phenylenaldehydzimmtsäure wurde die Einwirkung von Hydroxylamin, Semicarbazid, Phenylhydrazin und p-Toluidin auf die Säure untersucht.

Versuche zur Gewinnung eines Oxims.

Weder beim Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat zur Sodalösung der Säure, noch zur alkoholischen Lösung derselben mit oder ohne Zusatz einiger Tropfen Eisessig gelang es, eine Einwirkung des Hydroxylamins zu beobachten, vielmehr wurde stets die unveränderte Säure zurückerhalten.

Versuche zur Darstellung eines Semicarbazons.

Versetzt man die gesättigte, alkoholische Lösung der Säure mit einer eben solchen Lösung von Semi-

carbazidchlorhydrat, so scheidet sich nach längerem Stehen ein kleinkrystallinischer, weißer Körper ab, der beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte die Säure zurückgibt. Die Analyse bestätigt das Vorliegen eines Semicarbazidsalzes der m-Phenylenaldehydzimmtsäure.

0,4728 g Substanz gaben 68,3 ccm N bei 22° und 755 mm.

Für $C_{11}H_{15}O_4N_3$. Berechnet: 16,60% N
Gefunden: 16,60% N.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Versetzt man die gesättigte, alkoholische Lösung der Säure mit einer ebensolchen Lösung von Phenylhydrazin, so krystallisiert nach Zusatz einiger Tropfen Eisessig bei längerem Stehen ein gelber Körper aus, der sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt.

Nach der Analyse liegt das

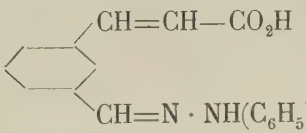
Phenylhydrazinsalz des **Phenylhydrazons** der Säure vor.

0,4911 g Substanz gaben 64,2 ccm N bei 23,0° u. 766 mm.

Für $C_{22}H_{22}O_2N_4$. Berechnet: 14,98% N
Gefunden: 14,85% N.

Löst man das Salz in heißem Eisessig, so scheidet sich

m-Aldehydozimmtsäurephenylhydrazon



aus.

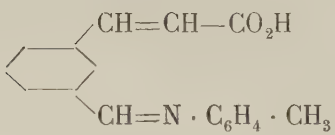
Zur Darstellung wird eine kalte, gesättigte Eisessiglösung der Säure mit einer gekühlten Lösung von etwas

mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin in Eisessig versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich das Phenylhydrazin in gelben Blättchen ab. Es wird aus Eisessig umkrystallisiert und schmilzt bei 208°. Auch in Alkohol ist es leicht löslich. Sein Natriumsalz ist wasserlöslich. Durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Phenylhydrazon aus dieser Lösung wieder gewonnen.

I. 0,4131 g Substanz gaben 36,5 ccm N bei 19,0° u. 757 mm
II. 0,5042 » » » 45,50 » N » 22,0° » 762 »

Für $C_{16}H_{14}O_2N_2$. Berechnet: 10,53% N
I. Gefunden: 10,29% N
II. » : 10,47% N.

p-Toluidil.



2 g der Säure werden mit der gleichen Menge p-Toluidin verrieben und auf dem Wasserbade erwärmt. Unter schwacher Gelbfärbung tritt Lösung ein. Nach dem Erkalten wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und das p-Toluidil als ein gelblicher kleinkrystalliner Körper vom Schmelzpunkt 172—173° erhalten, der beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure die m-Phenylenaldehydzimmtsäure zurückgibt.

0,4680 g Substanz gaben 22,00 ccm N bei 23° u. 766 mm.

Für $C_{17}H_{17}O_2N$. Berechnet: 5,28% N
Gefunden: 5,34% N.

Isomere m-Phenylendiacrylsäure.

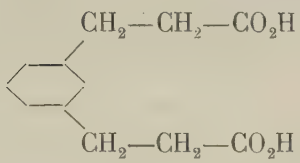
Der bei der Perkinschen Reaktion in geringer Menge erhaltene Körper, der bei 116—117° schmilzt, ist sublimierbar und wurde zunächst für Benzoesäure gehalten.

Bei der Mischprobe mit dieser tritt aber starke Schmelzpunkterniedrigung ein. Sodaalkalische Permanganatlösung wird von ihm sofort reduziert. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung einer Phenylendiacrylsäure. Die geringe Menge erlaubte keine weitere Untersuchung.

I. 0,2743 g Substanz gaben 0,6631 g CO_2 u. 0,1174 g H_2O
II. 0,3000 g » » 0,7263 g CO_2 » 0,1486 g H_2O

Für $C_{12}H_{10}O_4$. Berechnet: 66,03 % C und 4,62 % H
I. Gefunden: 65,92 % C » 4,79 % H
II. » : 66,02 % C » 5,50 % H.

m-Phenylendipropionsäure.



20 g reine m-Phenylendiacrylsäure werden in verdünnter Sodalösung aufgelöst. Unter Turbinieren setzt man allmählich 500 g 3 % Natriumamalgan (etwa das $1^1/_2$ fache der berechneten Menge) zu. Nach Beendigung der Reaktion wird das Quecksilber abgegossen, mit Salzsäure neutralisiert und von braunen, öligen Verunreinigungen abfiltriert. Nun wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure angesäuert und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten saugt man ab. Je 20 g des Rohproduktes werden in 150 g kochendem Toluol gelöst und von einem in geringen Mengen zurückbleibenden, braunen Öl abfiltriert.

Die beim Erkalten ausgeschiedene m-Phenylendipropionsäure ist noch von ein wenig einer sodaalkalische Permanganatlösung sofort reduzierenden Verunreinigung begleitet, die auch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Toluol und aus Wasser nicht vollständig beseitigt

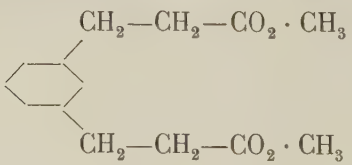
werden kann. Man versetzt daher die sodaalkalische Lösung der Säure mit Permanganat bis zum Bestehen der roten Farbe, entfärbt dann mit alkalischer Sulfitlösung und filtriert vom Mangandioxyd ab. Aus dieser Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und zweimal aus Wasser umkrystallisiert, zeigt die Säure keine Reaktion mehr mit Permanganat und schmilzt scharf bei 150°. Sie krystallisiert in farblosen, glänzenden Blättern, die leicht löslich sind in Alkohol, Eisessig, Aceton, heißem Äther und kaltem Wasser, schwer löslich in Chloroform, kaltem Benzol und Toluol. Die Alkalisalze sind leicht wasserlöslich.

Das Silbersalz fällt aus der neutralen, ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat als weißer gallertiger Niederschlag. Gut ausgewaschen gibt er bei Umkrystallisieren aus Wasser farblose Nadeln, wobei stets Abscheidung von etwas Silber eintritt.

0,9910 g Substanz gaben 0,4950 g Ag.
Für $C_{12}H_{12}O_4Ag_2$. Berechnet: 49,51 % Ag.
Gefunden: 49,95 % Ag.

Analyse der Säure:
0,2996 g Substanz gaben 0,7126 g CO_2 und 0,1766 g H_2O
Für $C_{12}H_{14}O_4$. Berechnet: 64,87 % C und 6,36 % H
Gefunden: 64,86 % C » 6,54 % H

m-Phenylendipropionsäuredimethylester.



Die Säure wird mit überschüssigem Methylalkohol nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler

gekocht. Beim Eingießen in verdünnte Sodalösung scheidet sich der Ester, teilweise krystallinisch, ab. Der Rest wird der Lauge durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Das getrocknete Rohprodukt wird 2 mal aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert.

Man erhält so den Dimethylester in Form perlmutterglänzender Blättchen, die bei 49° schmelzen. Aus der alkoholischen Lösung hinterbleibt er beim Verdunsten in farblosen, dicken Tafeln. Er ist sehr leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, heißem Benzol und Ligroin. Beim Verseifen durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung gewinnt man die Säure zurück.

0,3047 g Substanz gaben 0,7488 g CO_2 und 0,1990 g H_2O

Für $C_{14}H_{18}O_4$. Berechnet: 67,17% C und 7,25% H
Gefunden: 67,02% C » 7,25% H.

Versuche zur Darstellung des Chlorids.

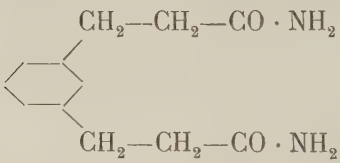
10 g m-Phenylendipropionsäure werden mit überschüssigem Thionylchlorid in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler, der mit einem Chlorcalciumrohr abgeschlossen ist, auf dem Wasserbade gekocht. Unter stromweisem Entweichen von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff tritt vollkommene Lösung ein. Der Kolbeninhalt färbt sich auch unter sorgfältiger Vermeidung von Kork und Gummiverbindungen dunkelbraun.

Das überschüssige Thionylchlorid wird unter vermindertem Druck völlig abdestilliert, wobei ein braunes Öl zurückbleibt. Läßt man die Lösung desselben in viel Benzol langsam auf Eis tropfen, so bilden sich große Mengen brauner, harziger Körper. Aus der Benzolschicht und aus den Ätherauszügen der wässerigen Schicht gewinnt man etwa 1/10 des gesamten Reaktionsproduktes durch Abdampfen der Lösungsmittel in Form einer gelblichen, krystallinischen Masse. Durch fraktioniertes Kry-

stallisieren aus Ligroin läßt sich die durch größere Löslichkeit in der Kälte ausgezeichnete m-Phenylendipropionsäure abscheiden, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe, sowie Überführung in den Dimethylester identifiziert wurde. Der andere Hauptbestandteil des krystallinischen Rohproduktes schmilzt nach Umkrystallisieren aus Ligroin und aus wenig Essigester bei 175—176°. Beim Kochen mit Methylalkohol und einer Spur konzentrierter Schwefelsäure erhält man einen Ester, der bei 83° schmilzt.

Die Mischprobe beider mit der später beschriebenen l-Ketohydrinden-5-propionsäure und deren Ester bestätigt die Identität der gefundenen Körper mit diesen. Läßt man das Öl statt auf Eis in eisgekühlte Ammoniaklösung einfließen, so entstehen ähnliche, harzige Produkte, denen sich durch Auskochen mit Methyläthylketon das unten beschriebene Diamid der m-Phenylendipropionsäure in etwa $^1/_{10}$ der Gesamtmenge entziehen läßt.

m-Phenylendipropionsäurediamid.



3 g m-Phenylendipropionsäuredimethylester werden mit 20 ccm bei 0° gesättigter, absolut alkoholischer Ammoniaklösung im Einschmelzrohre etwa 24 Stunden lang auf 120° erhitzt. Der Alkohol wird abdestilliert und das Reaktionsprodukt in Äthylmethylketon gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Diamid krystallinisch ab.

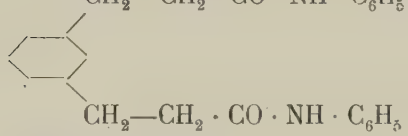
Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel wird mit Äther zur Beseitigung der anhaftenden Mutterlauge gründlich gewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 2 g.

Das Diamid ist ein weißer, krystallisierter Körper, der bei 176° schmilzt. Es löst sich leicht in Alhohol, Aceton und heißem Äthylmethylketon. Auch in heißem Wasser ist es leichter löslich als in kaltem. In Benzol, Chloroform und Äther ist es fast unlöslich Durch Kochen mit Salzsäure läßt sich die m-Phenylendipropionsäure zurückgewinnen.

0,2954 g Substanz gaben 0,7108 g CO_2 und 0,1847 g H_2O
0,5044 g » » 57,2 ccm N bei 23,0° u. 751 mm

Für $C_{12}H_{16}O_2N_2$.
Berechnet: 12,73% N, 65,43% C und 7,32% H
Gefunden: 12,62% N, 65,62% C » 6,94% H.

Dianilid der m-Phenylendipropionsäure.



$CH_2 - CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

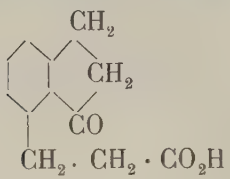
$CH_2 — CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

3 g Dimethylester werden im Einschmelzrohr mit 25 ccm frisch destilliertem Aceton auf 210—220° etwa 24 Stunden lang erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich aus der tiefroten Lösung krystallinische Blättchen ab. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Aceton und aus Alkohol erhält man das Dianilid rein weiß, das bei 195° schmilzt. Es ist unlöslich in Sodalösung. Leicht löst es sich in heißem Aceton, Alkohol und Eisessig, in Chloroform und Äther schwer, in Benzol und Ligroin ist es unlöslich. Durch Kochen mit Salzsäure kann man es zur m-Phenylendipropionsäure verseifen. Seine Darstellung gelingt nicht durch Kochen des Dimethylesters mit Anilin am Steigrohr.

0,4805 g Substanz gaben 30,6 ccm N bei 21° u. 759 mm

Für $C_{24}H_{24}O_2N_2$. Berechnet: 7,53% N
Gefunden: 7,38% N.

1-Ketohydrinden-7-propionsäure.



5 g m-Phenylendipropionsäure werden in 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure, die auf 150° erhitzt ist, eingetragen. Man rührt rasch um und gießt die gelblichbraune Lösung sofort auf Eis, wobei sich das Kondensationsprodukt in gelben Flocken ausscheidet. Davon werden 5 g mit 250 ccm Ligroin (Sdp. 110—130°) ausgekocht und die heiße Lösung dekantiert. Der Rückstand besteht aus der unreinen, isomeren Säure und wird, wie weiter unten angegeben, verarbeitet. Beim Erkalten der heißen Lösung tritt reichliche Ausscheidung schwach gelblicher Krystallwärzchen ein, die zweimal aus Wasser umkrystallisiert werden. Man erhält farblose feine Nadeln vom Schmelzpunkt 113—114°, deren wässerige Lösung sauer reagiert. In verdünnter Sodalösung geht die Säure unter CO_2-Entwickelung in Lösung, aus der sie durch verdünnte Mineralsäure wieder ausgefällt wird.

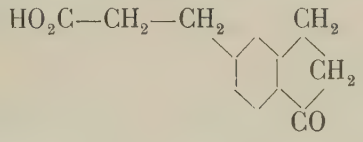
I. 20,015 mg Subst. gaben 51,725 mg CO_2 u. 10,700 mg H_2O
II. 20,210 mg » » 52,420 mg CO_2 » 10,995 mg H_2O

Für $C_{12}H_{12}O_3$. Berechnet: 70,55 % C und 5,93 % H
I. Gefunden: 70,48 % C » 5,98 % H
II. » : 70,74 % C » 6,09 % H.

Zur Ermittelung der Konstitution wurde 1 g der Säure in verdünnter Sodalösung aufgenommen und mit der konzentrierten wässerigen Lösung von 10 g Kaliumpermanganat versetzt. Nach 3 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Lösung mit einigen Tropfen Natriumbisulfit

entfärbt, vom gebildeten Braunstein abfiltriert und dieser gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen. Die vereinigten wässerigen Lösungen wurden durch Eindampfen konzentriert, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit viel Äther ausgezogen. Der nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibende, weiße Rückstand wird in wenig Wasser gelöst. Auf Zusatz einer konzentrierten Chlorkaliumlösung fällt das charakteristische, schwerlösliche Monokaliumsalz der Hemimellithsäure[1]) aus. Das Salz wird mit 40% Schwefelsäure zersetzt. Die dabei ausfallende Säure wird in wenig Wasser aufgenommen und mit konzentrierter Salzsäure gefällt. Nach gründlichem Trocknen betrug der Schmelzpunkt 195° in guter Übereinstimmung mit der Angabe von Graebe und Bossel (a. a. O.) und von Baeyer und Villiger[2]) mit 196° bezw. 194—196°, was im Verein mit dem geschilderten Verhalten die Identität des Oxydationsproduktes mit Hemimellithsäure bestätigt.

1-Ketohydrinden-5-propionsäure.



Der geblichbraune Rückstand der Extraktion mit Ligroin wird in wässeriger Lösung durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Zweimal aus Wasser umkrystallisiert bildet die Säure schöne, perlmutterglänzende Blättchen, doch ist der Schmelzpunkt noch unscharf zwischen 169 und 173°. Nach Umkrystallisieren aus Essigester und nochmals aus Wasser schmilzt die Säure bei 175—176°. In Aceton, Methyl- und Äthylalkohol und Äther ist sie leicht löslich, ebenso in heißem Toluol und Essigester,

[1]) Graebe und Bossel A **290**, 211.
[2]) B. **32**, 2437.

In verdünnter Sodalösung löst sie sich unter CO_2-Entwicklung und wird von verdünnter Mineralsäure unverändert wieder ausgefällt.

Ihr in der üblichen Weise durch Kochen der Lösung in überschüssiger Methylalkohol nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gewonnener Methylester schmilzt nach 2 maligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 83°.

0,2984 g Substanz gaben 0,6441 g CO_2 u. 0,2265 g H_2O

Für $C_{12}H_{12}O_3$. Berechnet: 70,55% C und 5,93% H

Gefunden: 70,47% C » 6,04% H.

Die Oxydation wurde wie bei dem Isomeren vorgenommen. Der Schmelzpunkt von 223—224° der erhaltenen Trimellithsäure stimmt mit dem von Baeyer und Villiger[1]) angegebenen Werte 224—225° gut überein, während Ekstrand[2]) 228° angibt.

Versuche zur Ringschließung.

Anhydrid der m-Phenylendiacrylsäure.

5 g m-Phenylendiacrylsäure werden mit 10 g Essigsäureanhydrid nach der von E. Ludewig[3]) behandelt.

Zunächst tritt fast völlige Lösung ein. Allmählich beginnt sich ein gelblicher Körper auszuscheiden. Das unverbrauchte Essigsäureanhydrid wird im Vakuum abdestilliert. Das Reaktionsprodukt ist in den üblichen, organischen Lösungsmitteln unlöslich, nur in Nitrobenzol löst es sich beim Kochen unter Bildung einer roten, grünfluorescierenden Flüssigkeit. Aus dieser fällt beim Erkalten ein amorpher, rotbrauner Körper aus, der in

---

[1]) B **32**, 2445.

[2]) Journ. pr. (2) **43**, 427.

[3]) Diss. Straßburg **1906**, 31.

Eisessig, Benzol und Toluol unter schöner Fluorescenz löslich ist. Es wurde nicht weiter untersucht. Das Anhydrid wird von Sodalösung weder in der Kälte, noch beim Kochen, ebensowenig von kalter Natronlauge merklich angegriffen. In kochender Natronlauge löst es sich auf. Aus dieser Lösung fällt beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die m-Phenylendiacrylsäure aus, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde. Beim Erhitzen auf ca. 260° tritt Dunkelfärbung auf, bei 320° war das Anhydrid noch nicht geschmolzen. Zur Analyse wurde das gepulverte Reaktionsprodukt mit trockenem Benzol, Alkohol und Äther ausgekocht und über Chlorcalcium getrocknet.

I. 0,3182 g Substanz gaben 0,8449 g CO_2 u. 0,1220 g H_2O
II. 0,2852 » „ » 0,7567 » CO_2 » 0,1098 » H_2O

Für $C_{12}H_8O_3$. Berechnet: 71,98% C und 4,03% H
I. Gefunden: 72,42% C » 4,29% H
II. » : 72,36% C » 4,31% H.

Anhydrid der m-Phenylendipropionsäure.

Verfährt man bei der m-Phenylendipropionsäure ebenso wie bei der m-Phenylendiacrylsäure angegeben, so erhält man ein gelbbraun gefärbtes, klares Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und sich in den meisten, organischen Lösungsmitteln auflöst. Das Anhydrid ließ sich im Vakuum der Wasserstrahlpumpe nicht destillieren. Im Hochvakuum von $^3/_{1000}$ mm tritt bei etwa 180° Badtemperatur Zersetzung ein. Im Kolben bleibt ein dunkelbraunes hartes Harz, während im Kühler geringe Mengen von Krystallflittern auftreten, die sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe als m-Phenylendipropionsäure erweisen. Beim Stehen an der Luft wandelt es sich allmählich durch Wasseraufnahme in m-Phenylendipropionsäure um, deren Identität durch Schmelz-

punkt und Mischprobe bestimmt wurde. Ebenso liefert es diese, wenn man es in heißer Sodalösung oder kalter Natronlauge in Lösung bringt und durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt.

Zur Analyse wurde die Substanz längere Zeit in dem Vakuumexsikkator über festes Ätzkali gestellt.

I. 0,2151 g Substanz gaben 0,5611 g CO_2 u. 0,1169 g H_2O
II. 0,1973 » „ » 0,5203 » CO_2 » 0,1026 » H_2O

Für $C_{12}H_{12}O_3$. Berechnet: 70,55% C und 5,93% H
I. Gefunden: 71,14% C » 6,08% H
II. » : 71,92% C » 5,82% H.

Versuche zur Darstellung eines cyklischen Glykolesters der m-Phenylendipropionsäure.

1. Die ätherische Lösung von 5 g m-Phenylendipropionsäure, mit 3 g Glykol versetzt, wird in einer doppelttubulierten Flasche in Eiswasser gestellt. Dann leitet man 4 Stunden lang trockenes Salzsäuregas durch und läßt über Nacht stehen. Die klare Flüssigkeit wird mit Sodalösung ausgeschüttet und im Scheidetrichter getrennt.

Die wässerige Schicht wird vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine ölige Trübung auftritt. Man äthert aus, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. Es hinterbleibt ein in organischen Lösungsmitteln leicht lösliches Öl von bei verschiedenen Darstellungen wechselnder Zusammensetzung. Durch Behandlung mit organischen Lösungsmitteln gelingt es nicht, einen einheitlichen Körper zu isolieren.

Bei dem Versuche, im Hochvakuum ($^3/_{1000}$ mm) zu destillieren, tritt Zersetzung ein, unter Bildung einer dunklen harzigen Masse. Der in Soda unlösliche Anteil beträgt nur wenige Tropfen eines gelblichen Öles.

2. 4 g Silbersalz der m-Phenylendipropionsäure werden mit 2 g Äthylenbromid nach gründlichem Trocknen an

einem durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossenen Steigrohr auf dem Wasserbad erwärmt. Auch bei Lichtabschluß färbt sich das Reaktionsgemisch bald schwarz. Nach 6-stündigem Erwärmen wird unterbrochen. Das schmierige Reaktionsprodukt enthält reichlich Bromsilber. Beim Ausziehen desselben mit Äther und Benzol wird ein gelbliches Öl gewonnen, das sich fast vollständig beim Schütteln mit verdünnter Sodalösung auflöst. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zeigt sich eine ölige Trübung. Man extrahiert mit Äther, trocknet die Lösung und destilliert das Lösungsmittel ab. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl, aus dem weder durch Behandeln mit Lösungsmitteln noch durch Destillation im Hochvakuum ein einheitlicher Körper zu gewinnen war. Läßt man die klare Lösung des Reaktionsproduktes in Äther oder Benzol verschlossen stehen, so scheidet sich allmählich eine braune, zähe Masse ab.

Versuche zur Darstellung eines cyklischen Ureids der m-Phenylendipropionsäure.

1. Das Diamid der m-Phenylendipropionsäure liefert, mit Phosgen im geschlossenen Rohre auf 100° längere Zeit erwärmt, als Reaktionsprodukt eine zähe Schmiere, bei der Versuche zur Isolierung eines einheitlichen Körpers erfolglos blieben.

2. 3 g Dimethylester und 0,8 g krystallisierter Harnstoff wurden in 10 ccm über Calcium destilliertem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von 0,6 g in 40 ccm absolutem Alkohol gelöstem Natrium tritt weder bei Zimmertemperatur noch beim Kochen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler Reaktion ein.

m-Phenylendiäthan-ω,ω′-dibenzimidazol.

3 g Dimethylester werden mit der gleichen Menge o-Phenylendiamin in ein Einschmelzrohr gebracht und dies

nach Verdrängung der Luft durch Wasserstoff zugeschmolzen. Nach 8-stündigem Erhitzen auf 260° läßt erkalten und erhält eine schwach bläulichrote krystallinische Masse. Dieser wird durch wiederholtes Auskochen mit Essigester das unverbrauchte, sehr hartnäckig anhaftende o-Phenylendiamin entzogen. Durch Kochen mit Tierkohle in alkoholischer Lösung wird der Körper rein weiß erhalten. Er schmilzt bei 269°. Er ist in Essigester, Chloroform und Ligroin unlöslich. Versuche, ihn zu diazotieren und dann mit R-Salz zu kuppeln, gelangen nicht.

20,090 mg Subst. gaben 57,850 mg CO_2 u. 10,825 mg H_2O
5,195 » » » 0,73 ccm N_2 bei 21° u. 721 mm.

Für $C_{24}H_{22}N_4$. Berechnet: 78,64% C, 6,06% H, 15,30% N
Gefunden: 78,53% C, 6,03% H, 15,48% N.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Walther Nikolaus Theodor Schunck, am 21. April 1890 in Ludwigshafen a. Rh. als Sohn des Chemikers Dr. Hermann Schunck. Ich besuchte in meiner Vaterstadt die Volksschule und das humanistische Gymnasium, das ich im Juli 1908 mit dem Reifezeugnis verließ. Ich bezog zunächst die Universität München, anfangs als Studierender der Zoologie, wandte mich aber seit Wintersemester 1909/10 der Chemie zu. Nach abgelegtem Verbandsexamen ging ich im Herbst 1911 nach Straßburg, wo ich im Winter 1913 meine Dissertation begann. Vom 2. August 1914 bis 31. März 1916 gehörte ich dem Heere an. Nach meiner Entlassung wegen Kriegsverwundung schloß ich meine Arbeit ab und legte am 9. Dezember die Promotionsprüfung mit dem Prädikat «magna cum laude» ab. Seit November bin ich Vorlesungsassistent am chemischen Institut der Universität.